

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 G03F 7/004, 7/039, H01L 21/027, C08L 101/00, 61/00, C08K 5/28	A1	(11) 国際公開番号 WO00/48044 (43) 国際公開日 2000年8月17日(17.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00318 (22) 国際出願日 2000年1月24日(24.01.00) (30) 優先権データ 特願平11/35797 1999年2月15日(15.02.99) JP 特願平11/35798 1999年2月15日(15.02.99) JP (71) 出願人 (ヨーロッパ特許, 中国, 韓国およびシンガポールについてのみ) クラリアント インターナショナル リミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.)[CH/CH] CH-4132 ムッテンツ 1 ロートハウスシュトラーセ 61 Muttenz 1, (CH) (71) 出願人 (日本についてのみ) クラリアント ジャパン株式会社 (CLARIANT (JAPAN) K.K.)[JP/JP] 〒113-8662 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート センターオフィス9階 Tokyo, (JP)	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 高橋修一(TAKAHASHI, Shuichi)[JP/JP] 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャパン株式会社内 Shizuoka, (JP) (74) 代理人 鐘尾宏紀, 外(KANAO, Hiroki et al.) 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION

(54)発明の名称 感光性樹脂組成物

(57) Abstract

A photosensitive resin composition which is obtained by incorporating a specific amount of a fluorescent substance into a photosensitive resin base composition and which is excellent in sensitivity, resolution, and film retention and capable of forming a satisfactory pattern. When the photosensitive resin base composition comprises at least a resin and a photosensitive substance, like a composition comprising an alkali-soluble novolak resin and a quinonediazide compound, the fluorescent substance is used in an amount of 0.0001 to 1.0 part by weight per 100 parts by weight of the photosensitive substance. When the photosensitive resin base composition comprises at least a resin and a photo-acid generator, like a resist of the positive or negative, chemical amplification type, the fluorescent substance is used in an amount of 1.0 to 30.0 parts by weight. Examples of the fluorescent substance include organic fluorescent substances such as naphthalene, anthracene, phenanthrene, pyrene, perylene, fluorene, carbazole, biphenyl, p-terphenyl, p-quaterphenyl, indole, acridine, naphthacene, rubrene, chrysene, and derivatives of these.

(57)要約

感光性樹脂組成物に特定量の蛍光物質を添加含有させた、高感度、高解像力、残膜性に優れ、良好なパターンを形成することができる感光性樹脂組成物である。アルカリ可溶性ノボラック樹脂とキノンジアジド化合物のような少なくとも樹脂と感光性物質からなる感光性樹脂組成物に対しては、蛍光物質を感光性物質100重量部に対し0.0001~1.0重量部、ポジ型あるいはネガ型化学増幅レジストのような少なくとも樹脂と光酸発生剤を含むも感光性樹脂組成物に対しては、蛍光物質を1.0~30.0重量部用いる。蛍光物質としては、ナフタレン類、アントラセン類、フェナントレン類、ピレン類、ペリレン類、フルオレン類、カルバゾール類、ビフェニル類、p-テルフェニル類、p-クアテルフェニル類、インドール類、アクリジン類、ナフタセン類、ルブレン類、クリセン類などの有機蛍光物質が用いられる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロバキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファン	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
C1 コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ワズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジエール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

感光性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、新規な感光性樹脂組成物に関し、さらに詳細には、半導体製造、LCDパネルの液晶表示装置の表示面作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等に好適な感光性樹脂組成物、さらには、これら以外にも、UVインキ、UV塗料、UV接着剤、光記録材料、光成形用材料など照射光への感光性を利用するあらゆる用途の材料として利用することができる感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

LSIなどの半導体集積回路や、LCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィー技術が用いられている。フォトリソグラフィー法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられる。これら感光性樹脂組成物として、従来より、樹脂および感光性物質を含有する感光性樹脂組成物が広く用いられている。また、近時、樹脂および光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物、例えば化学增幅型感光性樹脂組成物が広く用いられるようになってきている。

これら感光性樹脂組成物のうち、樹脂と感光性物質を含有するポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光性物質としてのキノンジアジド化合物からなるものが代表的なものとして挙げられる。

このアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物からなるポジ型感光性樹脂組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報（米国特第3, 666, 473号明細書）、特公昭56-30850号公報（米国特許4, 115, 128号明細書）、特開昭55-73045号公報、特開昭61-205933号公報等多くの文献に種々のものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む感光性樹脂組成物は、これまでノボラック樹脂および感光性物質（感光剤）の両面から研究開発が行われてきた。ノボラック樹脂の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性などを改善することにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭60-140235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂にある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-97347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第2590342号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いることにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示されている。また、キノンジアジド化合物についても、種々の新規な化合物が開発されるとともに、添加剤についても種々のものが提案されている。

他方、樹脂と光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物については、ノボラック樹脂と光酸発生剤としての特定のトリアジン化合物からなるネガ型感光性樹脂組成物（特開平5-303196号公報）、酸により開裂しうる結合を有する特定の樹脂を含有する感光性樹脂組成物（特開平2-19847号公報）、また特定の塩基性ヨードニウム化合物を含有するネガ型およびポジ型感光性樹脂組成物（特開平7-333844号公報）等種々のものが知られている。このように樹脂と光酸発生剤を含

有する感光性樹脂組成物においても、樹脂、光酸発生剤、添加剤等の観点から数多くの改良がなされている。

このような従来の研究の結果、これまで数多くのポジ型あるいはネガ型の感光性樹脂組成物が実用化されてきた。

しかしながら、半導体集積回路の集積度は年々高まっており、半導体装置等の製造においては、サブミクロンあるいはハーフミクロン以下の線幅のパターンの加工が要求され、上記従来技術では十分に対応できなくなってきた。さらに、このような超微細な加工が要求される用途においては、解像力はもとより、良好なパターンの再現性も求められている上、製造コストの面から、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）を向上させることも強く求められている。このため感光性樹脂組成物の高感度化も重要な課題となっている。この感光性樹脂の高感度化は、半導体集積回路の製造に限らず、LCDパネルの液晶表示装置の表示面作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造、さらにはUVインキ、UV塗料、UV接着剤、光記録材料、光成形用材料など照射光への感光性を利用するあらゆる用途の材料にも要求されている。

この感光性樹脂組成物の高感度化に対処するため、例えば樹脂および感光性物質を含有する感光性樹脂組成物では、従来、組成物中の樹脂の分子量を小さなものとすることや、感光性物質（感光剤）の添加量を減らしたりすることが行われている。しかし、これらの方法では得られるレジストの耐熱性が低下し、例えば、半導体デバイス等の製造の際に耐エッチング性が低下するとか、現像性が悪化し、スカム（現像残り）が生じたり、残膜率が低下する、などの問題があった。これらの点を改善するため、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂の分子量範囲を特定した混合樹脂を用いる技術（特開平7-271024号公報）、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂で分子

量範囲、分散度が特定され、さらにフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物を含有する技術（特開平8-184963号公報）、トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンゾフェノンをある一定の割合で混合した感光剤成分を用いる技術（特開平8-82926号公報）などが提案されている。
5 また、特定の増感剤を添加することも提案されている。

さらに、樹脂および光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物においても、感光性樹脂組成物の高感度化のため、感光性樹脂組成物中の樹脂を分子量の小さなものとするとか、光酸発生剤の添加量を増やしたりすることが行われている。しかし、感光性物質を用いる感光性樹脂組成物と同様、これらの方法によっては、形成されるレジストの耐熱性が低下し、半導体デバイス等の製造工程において耐エッチング性が低下するとか、現像性が悪化しスカムが生じたり、プロセス裕度が低下するなどの問題がある。このため、これまで樹脂および光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物について樹脂や光酸発生剤の観点から多くの開発が行われ、例えば樹脂については、酸の作用により分解しアルカリ現像液中の溶解性を増大させる各種の保護基について（特開平9-281706号公報、特開平9-292708号公報等）、また光酸発生剤の観点からは、オキシムスルホネート化合物からなる光酸発生剤（特開平9-211846号公報）や直鎖、分岐あるいは環状のアルキルスルホネートを有する光酸発生剤（特開平9-323970号公報）等数多くの報告がなされている。
10
15
20
25

しかし、いずれの場合も、前記諸問題の満足の行く解決には至っていないのが現状であり、このためこれらの問題がない、高感度で、良好な現像性を有し、高解像度で、残膜性に優れ、得られるパターンの形状も良好な感光性樹脂組成物が望まれている。

一方、感光性樹脂組成物に蛍光物質を添加するなどフォトリソグラフ
ィー技術において蛍光物質を利用することは既に行われている。例えば
、特開昭62-288822号公報および特開平1-261632号公
報には、フォトレジスト層とは別に蛍光物質を含有する層を設け、照射
5 線とこの照射線を受けた蛍光物質から発せられる蛍光線との両者により
フォトレジストを感光させることによって実行感度を向上させることが
、また特開昭62-81634号公報には、フォトレジストにその感光
域に対応した波長域の蛍光線を発する蛍光物質を含有させることにより
、実行感度を向上させることが開示されている。しかしながら、これら
10 の発明は、蛍光物質から発せられる蛍光を利用することを特徴としてお
り、感度の向上率が十分ではなかった。さらに、特開平7-31915
5号公報および特開平8-217815号公報には、蛍光物質であるア
ントラセンの誘導体を化学增幅型フォトレジストに含有させることによ
り高反射率基板上におけるハレーション防止効果を向上させる技術が開
15 示されているが、感度向上に関する記載はないし、またアントラセン誘
導体のフォトレジスト中の含有量が多く、感度の向上もみられないもの
である。

本発明は、上記のような状況に鑑み、樹脂と感光性物質あるいは樹脂
と光酸発生剤からなる感光性樹脂組成物において従来要望されていた諸
20 特性を充分に満たすことのできる組成物を提供することを目的とするも
のである。

すなわち、本発明の目的は、高感度化された、少なくとも樹脂と感光
性物質あるいは樹脂と光酸発生剤からなる感光性樹脂組成物を提供する
ことである。

25 また、本発明の他の目的は、高解像力で残膜性に優れ、良好なバター
ンを形成することができ、高感度化した、少なくとも樹脂と感光性物質

あるいは樹脂と光酸発生剤からなる感光性樹脂組成物を提供することである。

発明の開示

5 本発明者は、鋭意研究、検討を行った結果、例えばアルカリ可溶性ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物からなる感光性樹脂組成物のような、樹脂と感光性物質からなる感光性樹脂組成物、あるいは樹脂と光酸発生剤からなる感光性樹脂組成物中に特定量の蛍光物質を含有せしめることにより上記目的を達成することができることを見出し、本発明を成したものである。

すなわち、本発明は、少なくとも樹脂と感光性物質からなる感光性樹脂組成物において、感光性物質 100 重量部に対し、蛍光物質が 0.0001 ~ 1.0 重量部含有されてなることを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

15 また、本発明は、少なくとも樹脂と光酸発生剤からなる感光性樹脂組成物において、光酸発生剤 100 重量部に対し、蛍光物質が 1.0 ~ 30.0 重量部含有されてなることを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

20 本発明において、感光性樹脂組成物に特定量の蛍光物質を含有せしめることにより感光性樹脂組成物の高感度化を達成することができた理由は必ずしも明確ではないが、本発明者は次のような理由によるものであると考えている。しかし、これにより本発明が限定されるものではない。

25 すなわち、従来より感光性物質あるいは光酸発生剤の感光速度が照射光の波長によって異なることは知られている。例えば、樹脂と感光性物質からなる感光性樹脂組成物において、照射光として、g 線、h 線およ

び i 線を用いて露光を行う場合においては、感光性物質の感光速度は g 線を照射した時の感光速度がもっとも高く、次いで h 線、 i 線の順となる。したがって、例えば感光性物質を含有する感光性樹脂組成物の i 線露光時の感度を向上させるためには、 i 線の光のエネルギーをより高感度が得られる g 線あるいは h 線に相当するエネルギーに変換する方法が考えられる。また、光酸発生剤の場合、光酸発生剤の感光速度が最大となる波長と、露光時の照射光波長が一致している場合にレジスト感度が最大となることが知られている。しかし、例えば i 線の光を露光時の照射光として使用する場合、光酸発生剤の感光速度最大波長は i 線の波長の 365 nm であることが好ましいが、実際には、露光の際に用いられる照射光波長と光酸発生剤の感光速度が最大となる波長とは一致しておらず、一般的には両者が 50 nm 程度ずれていることが多い。このことは、照射光として g 線、 h 線を用いる場合においても同様である。その要因としては、光酸発生剤の感光速度最大波長と同じ波長の光を照射する照射光源が任意に用いられるのではなく、通常露光光源として超高圧水銀灯が使用され、その混合波長の光から前記 g 線、 h 線、 i 線と呼ばれる波長の光が選択して使用され、露光時の照射光波長が制限されていすることが挙げられる。

20 このように、感光性物質あるいは光酸発生剤のいずれを用いるかは別にしても、感光性樹脂組成物の感度を高めるためには、露光時の照射エネルギーを感光性物質あるいは光酸発生剤の感光最大波長に相当するエネルギーに変換すればよいのであるが、このとき樹脂と感光性物質あるいは樹脂と光酸発生剤とを含む感光性樹脂組成物に蛍光物質を特定量加えた場合、このエネルギーの変換が励起エネルギー移動現象を利用するものとなり、レジストの他の諸特性を落とすことなく効率よく高感度化を達成できたと考えられる。

この励起エネルギー移動現象の一つのモデルとして、フェルスター (Foerster) 型の励起エネルギー移動モデルがあるが、本発明の効果が得られる理由をフェルスター型の励起エネルギー移動モデルを参考しつつ、さらに説明する。フェルスター型の励起エネルギー移動モデルの特徴は、Foerster, Th. Naturwiss., 33 (1946), 166~171頁に説明されている通り、蛍光物質を使用しているにも関わらず、ドナーからアクセプターへの励起エネルギー移動に蛍光が介在しないという点である。蛍光が介在する場合、励起された蛍光物質が蛍光を発した時点で、励起物質の励起エネルギーは失活している。しかし、フェルスター型の励起エネルギー移動では、蛍光を発することなく、つまり励起エネルギーの失活なしにドナーからアクセプターへの励起エネルギー移動が行われる。このフェルスター型の励起エネルギー移動現象を利用したモデルとして、植物の光合成アンテナ色素系が挙げられる。この系では、短波長の太陽光を数ステップの波長変換により、光合成反応中心の吸収ピークである長波長のエネルギーに変換している。その励起エネルギー移動効率はほぼ 100% である。長い進化の過程において、最も効率の高いプロセスを選択する光合成アンテナ色素系における励起エネルギー移動では、蛍光は一切介在していない。この点から考えても、蛍光を介在しないフェルスター型の励起エネルギー移動の方が、蛍光を介在するタイプの励起エネルギー移動よりも効率が非常に高いことがわかる。上記した特開昭 62-288822 号公報、特開平 1-261632 号公報、特開昭 62-81634 号公報に記載されたものは、いずれも蛍光を介在するタイプの励起エネルギー移動を利用した技術であり、励起エネルギーの利用効率は低い。これに対し、フェルスター型の励起エネルギー移動、つまり蛍光を介在しない励起エネルギー移動を利用した本願発明の技術は、励起エネルギーの利用効率

は非常に高い。また、これらの蛍光を介在する励起エネルギー移動を利用する場合と蛍光を介在しない励起エネルギー移動を利用する場合の差異の最も大きな点は蛍光物質の系内濃度である。前者に見られる従来の技術の場合は、本発明の場合に比べ蛍光物質の量が桁違いに多く添加されており、そのために低濃度あるいは極低濃度で見られる本発明のような蛍光を介在しない励起エネルギー移動を実現し得ず、効率のよい励起エネルギーの利用を行うことはできない。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

A. 少なくとも樹脂と感光性物質とからなる感光性樹脂組成物
10 (樹脂)

本発明の、少なくとも樹脂と感光性物質からなる感光性樹脂組成物における樹脂としては、例えばアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。このアルカリ可溶性樹脂は、従来感光性樹脂組成物の構成材料として用いられているアルカリ可溶性樹脂であればいずれのものをも用いることができるが、その中でも、フェノール類の少なくとも1種とホルマリンなどのアルデヒド類とを重縮合することによって得られるアルカリ可溶性ノボラック樹脂が好ましいものである。

このアルカリ可溶性ノボラック樹脂を製造するために好ましく用いることができるフェノール類としては、例えばo-クレゾール、p-クレゾールおよびm-クレゾールなどのクレゾール類；3, 5-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノールなどのキシレノール類；2, 3, 4-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 4, 5-トリメチルフェノールなどのトリメチルフェノール類；2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノールなどのt-ブチルフェノール類；2-メトキシフェノール、

3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、2,3-ジメトキシフェノール、2,5-ジメトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノールなどのメトキシフェノール類；2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、3,5-ジエチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、3,4,5-トリエチルフェノールなどのエチルフェノール類；o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノールなどのクロロフェノール類；レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノールなどのレゾルシノール類；5-メチルカテコールなどのカテコール類；5-メチルピロガロールなどのピロガロール類；ビスフェノールA、B、C、D、E、Fなどのビスフェノール類；2,6-ジメチロール-p-クレゾールなどのメチロール化クレゾール類； α -ナフトール、 β -ナフトールなどのナフトール類などを挙げることができる。これらは、単独でまたは複数種の混合物として用いることができる。

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、サリチルアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数種の混合物として用いることができる。

そして、上記アルカリ可溶性樹脂としては、低分子量成分を分別除去したものをも用いることができる。低分子量成分を分別除去する方法としては、例えば、異なる溶解性を有する2種の溶剤中でノボラック樹脂を分別する液-液分別法や、低分子成分を遠心分離により除去する方法等が挙げられる。

25 (感光性物質)

また、感光性物質としては、感光性物質の吸収帯と重なりを持つ波長

の光を照射することによって化学変化をおこし、感光性樹脂組成物の水あるいは有機溶剤に対する溶解性を変化させることができる物質が挙げられる。

上記アルカリ可溶性樹脂とともに用いられる感光性物質としては、例
5 えばキノンジアジド基を有する化合物が代表的なものである。本発明で
用いることができるキノンジアジド基を有する化合物としては、従来キ
ノンジアジドーノボラック系レジストで用いられている公知の感光性物
質のいずれのものも用いることができる。このキノンジアジド基を有す
る化合物としては、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾ
10 キノンジアジドスルホン酸クロリド等のキノンジアジドスルホン酸ハラ
イドと、これら酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合
物または高分子化合物とを反応させることによって得られる化合物が好
ましいものとして挙げられる。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基と
しては水酸基、アミノ基等が挙げられるが、水酸基が特に好適なもので
15 ある。

キノンジアジドスルホン酸ハライドと縮合可能な水酸基を含む化合物
としては、例えばハイドロキノン、レゾルシン、2, 4-ジヒドロキシ
ベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4
, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシ
20 ベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン
、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2',
3, 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾ
フェノン類；ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2
, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロ
25 キシフェニル)プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類；4, 4'
, 3", 4"-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチル

トリフェニルメタン、4, 4', 2", 3", 4" - ペンタヒドロキシ - 3, 5, 3', 5' - テトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組合せて用いてもよい。

5 キノンジアジド基を有する化合物の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常5～50重量部、好ましくは10～40重量部である。

(添加剤)

また、感光性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、*t*-ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン、ヘキサメチルジシラザン、クロロメチルシラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スルフロン（商品名、旭硝子社製）、または有機シロキサン界面活性剤、例えばK P 3 4 1（商品名、信越化学工業社製）などを挙げることができる。

なお、上記においては、樹脂としてアルカリ可溶性ノボラック樹脂を用い、感光性物質としてキノンジアジド化合物を用いた感光性樹脂組成物について詳しく説明したが、本発明の少なくとも樹脂と感光性物質からなる感光性樹脂組成物がこれらアルカリ可溶性ノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を用いたものに限られるわけではない。本発明の少な

くとも樹脂と感光性物質からなる感光性樹脂組成物は、例えば、バインダー樹脂、ビニル基を有する化合物および光重合開始剤からなるもの、側鎖に光架橋機能をもつ官能基を含む重合体を用いるもの、芳香族アジド化合物あるいはビスアジド化合物を用いるもの、水溶性樹脂と芳香族ジアゾ化合物を用いるものなど、樹脂と感光性物質を含む従来公知あるいは周知の感光性樹脂組成物をも包含するものである。

B. 少なくとも樹脂と光酸発生剤とからなる感光性樹脂組成物

本発明の少なくとも樹脂と光酸発生剤とからなる感光性樹脂組成物の例としては、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ可溶性を与える基を酸により開裂できる保護基により部分的に保護してアルカリ不溶性とした樹脂（以下「アルカリ不溶性樹脂」という。）と光酸発生剤からなるもの（ポジ型）、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤、光酸発生剤からなるもの（ネガ型）などが挙げられる。

（アルカリ不溶性樹脂）

アルカリ不溶性樹脂としては、例えば、

(i) (a) ヒドロキシスチレン類の単独重合体またはヒドロキシスチレン類と他のモノマー（コモノマー）との共重合体あるいはフェノール樹脂と、(b) ビニルエーテル化合物あるいはジアルキルジカルボナート（アルキル基の炭素数は1～5である。）との反応生成物、

(ii) ヒドロキシスチレン類とビニルエーテル化合物あるいはジアルキルジカルボナート（アルキル基の炭素数は1～5である。）との反応生成物の单一重合体あるいはこれと他のモノマーとの共重合体、あるいは(iii) これら保護基により保護された基を有する单一重合体あるいは共重合体中の保護基の一部を必要に応じ酸により解離させたもの

が挙げられる。

アルカリ不溶性樹脂としては、ヒドロキシスチレン類を基本構造とし

て繰り返し単位中に含むアルカリ可溶性の重合体が好ましいが、これに限られるものではなく、感光性樹脂組成物の使用目的、露光波長、樹脂や組成物の製造条件、組成物の組成などを勘案して適宜のものを用いればよい。これら重合体を製造するために用いられるヒドロキシスチレン類としては、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレンおよび2-ヒドロキシスチレンが好ましいものである。これら4-、3-、または2-ヒドロキシスチレンは、上記したように単独重合によりポリ(4-ヒドロキシスチレン)、ポリ(3-ヒドロキシスチレン)、ポリ(2-ヒドロキシスチレン)とされるか、あるいは4-、3-、または2-ヒドロキシスチレンが他のモノマーと共に重合され、二元あるいは三元共重合体などとされた後保護基が導入されるか、あるいは保護基が導入された4-、3-、または2-ヒドロキシスチレンの単独あるいはこれらと他のモノマーとを共重合することによりアルカリ不溶性の樹脂とされる。さらには、このようにして製造された保護基を有するアルカリ不溶性樹脂の保護基の一部を酸により解離させてアルカリ不溶性樹脂が製造されてもよい。

上記共重合体を製造するために用いられるヒドロキシスチレン類と共に重合される他のモノマーとしては、例えば、4-、3-または2-アセトキシスチレン、4-、3-または2-アルコキシスチレン、 α -メチルスチレン、4-、3-または2-アルキルスチレン、3-アルキル-4-ヒドロキシスチレン、3, 5-ジアルキル-4-ヒドロキシスチレン、4-、3-または2-クロロスチレン、3-クロロ-4-ヒドロキシスチレン、3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシスチレン、3-ブロモ-4-ヒドロキシスチレン、3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシスチレン、ビニルベンジルクロライド、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルアニリン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸エステル類

、N-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、4-または2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルラクタム、9-ビニルカルバゾール、ビニルベンゾエート、アクリル酸とその誘導体、メタクリル酸とその誘導体、例えばメチルメタクリレートとその誘導体、メタクリルアミドとその誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4-ビニル安息香酸エステル類、4-ビニルフェノキシ酢酸とその誘導体、例えば4-ビニルフェノキシ酢酸エステル類、マレイミドとその誘導体、N-ヒドロキシマレイミドとその誘導体、無水マレイン酸、マレイン酸あるいはフマル酸とその誘導体、例えばマレイン酸またはフマル酸エステル、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、またはビニルノルボルネンとその誘導体等が挙げられる。

さらに、他のモノマーの好ましい例としては、イソプロペニルフェノール、プロペニルフェノール、(4-ヒドロキシフェニル)アクリレートまたはメタクリレート、(3-ヒドロキシフェニル)アクリレートまたはメタクリレート、(2-ヒドロキシフェニル)アクリレートまたはメタクリレート、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシベンジル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシベンジル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシベンジル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、3-(2-ヒドロキシヘキサフルオロプロピル-2)-スチレン、4-(2-ヒドロキシヘキサフルオロプロピル-2)-スチレンなどを挙げることができる。

他方、アルカリ可溶性を与える基を変成して酸により開裂できる保護基を形成するビニルエーテル化合物としては、メチルビニルエーテル、

エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、1-メトキシエチルビニルエーテル、1-ベンジルオキシエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、イソプロペニルメチルエーテル、イソプロペニルエチルエーテル等のイソプロペニルエーテル類、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン等の環状ビニルエーテル類、ブタンジオール-1, 4-ジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のジビニルエーテル類が好ましいものとして挙げられる。これらビニルエーテル化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

また、ジアルキルカルボナートとしては、ジ-t-ブチルジカルボナートが好ましい化合物として挙げられる。

また、アルカリ不溶性樹脂の基本構成成分であるアルカリ可溶性のフェノール樹脂としては、上記Aの感光性物質を含む感光性樹脂組成物で用いられるアルカリ可溶性樹脂と同様のアルカリ可溶性ノボラック樹脂やあるいは他のアルカリ可溶性フェノール樹脂を挙げることができる。

これらアルカリ可溶性フェノール樹脂を製造するための出発原料であるフェノール類あるいはアルデヒド類としては、上記Aで記載したものと同様のものが好ましいものとして挙げられ、これらは各々単独でまたは複数種の混合物として用いることができる。

(アルカリ可溶性樹脂)

上記ネガ型感光性樹脂組成物に用いられる、アルカリ可溶性樹脂としては、前記Aで述べたアルカリ可溶性ノボラック樹脂と同様のもの、および上記アルカリ不溶性樹脂を製造するために用いられるヒドロキシスチレン類の単独重合体あるいはヒドロキシスチレン類と他のモノマー(コモノマー)との共重合体などが好ましいものとして挙げられる。な

お、ヒドロキシスチレン類の単独重合体あるいはヒドロキシスチレン類と他のモノマー（コモノマー）との共重合体としてはより好ましくは、
5 ポリヒドロキシスチレン、あるいはヒドロキシスチレンとアクリル酸誘導体、アクリロニトリル、メタクリル酸誘導体、メタクリロニトリル、さらにはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロスチレンなどのスチレン誘導体などとの共重合体、ヒドロキシスチレン類の単独重合体の水添樹脂およびヒドロキシスチレン類と上記アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、スチレン誘導体などとの共重合体の水添樹脂などが挙げら
10 れる。

（光酸発生剤）

光酸発生剤は、照射光により酸を発生する化合物であり、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物などをはじめとし、従来例えば化学增幅型レジストの光酸発生剤として知られているものを挙げることができる。これら光酸発生剤の好ましいものとしては、オニウム塩では、例えばトリフレートあるいはヘキサフレートとのヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が、ハロゲン含有化合物では、ハロアルキル基含有炭化水素化合物あるいはハロアルキル基含有複素環式化合物、例えば、フェニルービス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、メトキシフェニルービス（トリクロロメチル）-s-トリアジンなどの（トリクロロメチル）-s-トリアジン誘導体や、トリブロモネオペンチルアルコール、ヘキサブロモヘキサンなどの臭素化合物、ヘキサヨードヘキサンなどのヨウ素化合物などが挙げられる。また、ジアゾメタン化合物では、例えばビス（トリフルオロメチルスルホニウム）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニウム）ジアゾメタンなどが

挙げられる。スルホン化合物では、例えば β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホン等が、スルホン酸化合物では、アルキル(C_{1-12})スルホン酸エステル、ハロアルキル(C_{1-12})スルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホナート等が挙げられる。

5 これらの光酸発生剤は、単独でまたは2種以上混合して使用することができ、その配合量は、アルカリ可溶性樹脂またはアルカリ不溶性樹脂100重量部当たり、通常0.1～10重量部、好ましくは、0.5～5.0重量部である。

(架橋剤)

10 架橋剤としては、メラミン系、ベンゾグアナミン系、尿素系のほかにアルコキシアルキル化メラミン樹脂やアルコキシアルキル化尿素樹脂などを好ましいものとして挙げることができる。これらのアルコキシアルキル基アミノ樹脂の具体例としては、メトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブ15トキシメチル化メラミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂などが挙げられる。

20 これらの架橋剤は、単独でまたは2種以上混合して使用することができ、その配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常2～50重量部、好ましくは、5～30重量部である。

(添加剤)

また、本発明の光酸発生剤を含む感光性樹脂組成物には添加剤として塩基性化合物を配合することが好ましい。この塩基性化合物は、露光により光酸発生剤から生じた酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、解像度を向上させたり、露光裕度等を向上させることができる。このような塩基性化合物としては、第1級、第2級または第3級の脂肪族ア

ミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、アルキル基あるいはアリール基などを有する窒素化合物、アミド基あるいはイミド基含有化合物等を挙げることができる。

さらに、必要に応じ、Aの感光性物質を含む感光性樹脂組成物の添加剤と同様の染料、接着助剤、界面活性剤等を配合することができる。

C. 蛍光物質

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる蛍光物質としては、ナフタレンおよび1-ヒドロキシナフタレン、1-メチルナフタレン、2, 3-ジメチルナフタレン、1-アミノナフタレン、2-フルオロナフタレン、2-クロロナフタレン、1, 7-ジフェニルナフタレンなどのナフタレン誘導体；アントラセンおよび9-メチルアントラセン、9, 10-ジメチルアントラセン、9-シアノアントラセン、1-アミノアントラセン、9-フェニルアントラセン、9, 10-ジフェニルアントラセン、9, 10-ジクロロアントラセン、9, 10-ジナフチルアントラセン、9-ビニルアントラセン、9-(p-ビニルフェニル)-10-フェニルアントラセンなどのアントラセン誘導体；フェナントレンおよび3, 4'-ベンゾフェナントレン、2-フェニルフェナントレンなどのフェナントレン誘導体；ピレンおよび1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン、ビピレニル、o-フェニレンビレンなどのピレン誘導体；ペリレンおよびベンゾペリレンなどのペリレン誘導体；フルオレンおよび1-メチルフルオレン、1, 2-ベンゾフルオレンなどのフルオレン誘導体；カルバゾールおよびN-メチルカルバゾール、N-メチルベンズカルバゾール、N-フェニルカルバゾール、N-ビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体；ビフェニルおよび4-メチルフェニルビフェニル、3, 3'-ジメチルビフェニル、4-メトキシビフェニル、4, 4'-ジメトキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4-

ベンジルビフェニル、4-ビニルビフェニル、オクタメチルビフェニルなどのビフェニル誘導体；p-テルフェニルおよび4-メチルテルフェニル、2-メチル-p-テルフェニル、3, 3"-ジメチルテルフェニル、4-(3, 3-ジメチルブトキシ)-p-テルフェニル、2, 2'-メチレン-p-テルフェニルなどのp-テルフェニル誘導体；p-クアテルフェニルおよび3, 3'''-ジメチル-p-クアテルフェニル、テトラメチル-p-クアテルフェニル、4-(3-エチルブトキシ)-p-クアテルフェニルなどのp-クアテルフェニル誘導体；インドールおよび2-フェニルインドール、1-メチル-2-フェニルインドール、1-N-ブチル-2-ビフェニルインドール、1, 2-ジフェニルインドール、1-ビフェニル-2-インドールなどのインドール誘導体；アクリジンおよびその誘導体；ナフタセンおよびその誘導体；ルブレンおよびその誘導体；クリセンおよびその誘導体などの有機蛍光物質が挙げられる。これらの内、アントラセン、アントラセン誘導体が好ましい。

これら蛍光物質は、使用する照射光の波長および組み合わせる感光剤の吸收波長域を考慮して選択することが好ましく、また、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、感光性樹脂組成物が、少なくとも樹脂と感光性物質からなる感光性樹脂組成物である場合には、感光性物質100重量部に対し0.0001～1.0重量部、感光性樹脂組成物が、少なくとも樹脂と光酸発生剤からなる感光性樹脂組成物である場合には、光酸発生剤100重量部に対し1.0～30.0重量部である。配合量が0.0001～1.0重量部あるいは1.0～30.0重量部の範囲を外れると、効率よく高感度化することが難しくなる。

D. 溶剤

本発明の感光性樹脂組成物に用いる溶剤は、アルカリ可溶性樹脂、アルカリ不溶性樹脂、感光性物質、架橋剤、光酸発生剤等を溶解させるものが好ましく、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサン等のケトン類；N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類等が挙げられる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

本発明の感光性樹脂は、フォトレジスト以外に、UVインキ、UV塗料、UV接着剤、光記録材料、光成形材料など放射線への感光性を利用するあらゆるあらゆる分野の材料として用いることができる。例えば、UV硬化型のインキ、塗料、接着剤では、紫外線照射により組成物の架橋が起き硬化されるが、顔料、プレポリマー、モノマー、重合開始剤および各種添加剤とともに蛍光物質を添加することにより、実効感度を高めることができる。光記録材料では、電子写真、光ディスク用有機記憶材料、ホログラム用などに、光成形では、金型用母型、歯科成形材料用などにおいても、感光性物質と共に蛍光物質を用いることにより、実効

感度を高めることができる。

以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの例に限定されるものではない。

なお、実施例 1～7 および比較例 1 および 2 において用いられるノボラック樹脂および感光性物質は以下のようにして合成された。

合成例 1 (ノボラック樹脂の合成)

m-クレゾール / p-クレゾールを 6 / 4 の比率で混ぜた混合クレゾール 100 重量部に対し、37% ホルマリン水溶液 56 重量部、亜酸 2 重量部を加え、100°C で 5 時間反応させた。得られたノボラック樹脂の分子量はポリスチレン換算で 15,200 であった。

合成例 2 (感光性物質の合成)

2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドを 1 : 2.5 の仕込み比 (モル比) でジオキサン中に溶解し、トリエチルアミンを触媒として常法によりエステル化させ、感光性物質を得た。

発明を実施するための最良の形態

実施例 1

合成例 1 で得られたノボラック樹脂を 100 重量部、合成例 2 で得られた感光性物質を 15 重量部、感光性物質 100 重量部当たり蛍光物質であるアントラセンを 0.0001 重量部用い、これらをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、更に回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するためフッ素系界面活性剤、フロラード-472 (住友 3M 社製) を 300 ppm 添加して攪拌した後、0.2 μm のフィルターでろ過して感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を 4 インチシリコンウェハ

一上に回転塗布し、100°C、90秒間ホットプレートにてベーク後、
 1. 5 μm 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜に日立製作所社製 i
 線ステッパー (LD-5015i CW) にてラインとスペース幅が 1 :
 1 となった種々の線幅がそろったテストパターンを用い露光した後、A
 5 Z® 300 MIF 現像液 (クラリアントジャパン社製、2.38 重量%
 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液) で 60 秒間現像した。現像後
 、5 μm のライン・アンド・スペースが 1 : 1 に解像されている露光エ
 ネルギー量を感度とし、表 1 の結果を得た。

実施例 2～7 および比較例 1、2

10 感光性物質 100 重量部に対しアントラセン量 (重量部) を表 1 のと
 おりとすることを除き実施例 1 と同様にして、表 1 の結果を得た。

表 1

	感光性物質 100 重量 部に対するアントラセン量 (重量部)	感 度 (mJ/cm^2)
実施例 1	0. 0001	18. 7
実施例 2	0. 001	17. 7
実施例 3	0. 005	16. 8
実施例 4	0. 01	17. 0
実施例 5	0. 1	18. 6
実施例 6	0. 5	18. 9
実施例 7	1. 0	19. 3
比較例 1	0. 0	20. 1
比較例 2	2. 0	24. 8

実施例 8

(1) m, p-クレゾールノボラック樹脂	100重量部
(m/p = 6/4、ポリスチレン換算重量平均 分子量4000)	
(2) エトキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂	10重量部
5 (3) 2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)トリアジン [光酸発生剤]	2重量部
(4) フッ素系界面活性剤フロラード-472 (住友3M社製) および	300 ppm
10 (5) (3) の光酸発生剤100重量部当たり1.0重量部のアントラセン	

を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した後、テフロン製の0.2 μ mメンブランフィルターでろ過し、ネガ型感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を4インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100°C、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5 μ m厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜に日立製作所社製i線スッパー (LD-5015i CW) にてラインとスペース幅が1:1となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光した後、130°C、90秒間ホットプレートにてベークし、AZ®300MIF現像液 (クラリアントジャパン社製、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液) で80秒間現像した。現像後、5 μ mのライン・アンド・スペースが1:1に解像されている露光エネルギー量を感度とし、表2の結果を得た。

実施例9～11および比較例3、4

光酸発生剤100重量部に対しアントラセン量(重量部)を表2とすることを除き実施例8と同様にして、表2の結果を得た。
なお、比較例4では、アントラセンを過剰に添加した結果、現像時間

80秒では未露光部のフォトレジストの溶解が完全ではなく、5 μmのライン・アンド・スペースが形成されなかった。

表 2

	光酸発生剤 100 重量部に対するアントラセン量 (重量部)	感 度 (mJ/cm ²)
実施例 8	1. 0	6. 0
実施例 9	5. 0	5. 3
実施例 10	20. 0	6. 2
実施例 11	30. 0	7. 0
比較例 3	0. 0	10. 1
比較例 4	40. 0	—

5 実施例 1 2

(1) ポリ [p-(1-エトキシエトキシ)スチレ 100 重量部

ン-p-ヒドロキシスチレン]

(2) ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメ 5 重量部

タン [光酸発生剤]

10 (3) フッ素系界面活性剤フロラード-472 300 ppm

(住友 3M社製) および

(4) (2) の光酸発生剤 100 重量部当たり 1. 0 重量部のアントラセン

を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した後

15 、テフロン製の 0. 2 μm メンブランフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

この組成物を 4 インチシリコンウェハー上に回転塗布し、90 °C、9

0秒間ホットプレートにてベーク後、1. 0 μm 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にキャノン社製K r Fステッパー(F P A - 3 0 0 0 EX 5)にてラインとスペース幅が1:1となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光した後、100°C、90秒間ホットプレートにてベークし、AZ[®] 3 0 0 M I F、2. 38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(クラリアントジャパン社製)で60秒間現像した。現像後、0. 3 μm のライン・アンド・スペースが1:1に解像されている露光エネルギー量を感度とし、表3の結果を得た。

実施例13～15および比較例5

光酸発生剤100重量部に対しアントラセン量(重量部)を表3とすることを除き実施例12と同様にして、表3の結果を得た。

表 3

	光酸発生剤100重量部に対するアントラセン量(重量部)	感度(mJ/cm ²)
実施例12	1. 0	10. 9
実施例13	5. 0	9. 6
実施例14	20. 0	11. 2
実施例15	30. 0	12. 7
比較例5	0. 0	18. 3

実施例1～15および比較例1～5の結果を示す上記表1～3より、組成物中に特定量の蛍光物質を含有させることにより、効果的に高感度化がもたらされることが分かる。また、実施例1～15の感光性樹脂組成物は、いずれも形成されたパターンにスカムはなく、残膜率、パターン形状は良好であった。

発明の効果

以上詳述したように、本発明においては、高感度で、かつ良好なパターンを形成することができ、且つ高解像力であり残膜性に優れた感光性樹脂組成物を得ることができる。

5

産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂組成物は、半導体デバイスや液晶表示装置の表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造などの際のフォトレジスト材料として好適に使用することができることは勿論、紫外線硬化型のUVインキ、UV塗料、UV接着剤や、光記録材料、光成形用材料など照射光に感光させることを利用するあらゆるものに応用することができる。

請求の範囲

1. 少なくとも樹脂と感光性物質からなる感光性樹脂組成物において、感光性物質 100 重量部に対し、蛍光物質を 0.0001 ~ 1.0 重量部含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
5
2. 樹脂がアルカリ可溶性樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。
3. アルカリ可溶性樹脂がアルカリ可溶性ノボラック樹脂であることを特徴とする請求項 2 記載の感光性樹脂組成物。
- 10 4. 感光性物質が、キノンジアジド基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。
5. 少なくとも樹脂と光酸発生剤からなる感光性樹脂組成物において、光酸発生剤 100 重量部に対し、蛍光物質を 1.0 ~ 30.0 重量部含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
15
6. 樹脂がアルカリ可溶性樹脂であることを特徴とする請求項 5 記載の感光性樹脂組成物。
7. アルカリ可溶性樹脂がアルカリ可溶性ノボラック樹脂であることを特徴とする請求項 6 記載の感光性樹脂組成物。
- 10 8. 樹脂が、アルカリ可溶性を与える基を酸により開裂できる保護基により部分的に保護され、アルカリ不溶性とされた樹脂であることを特徴とする請求項 5 記載の感光性樹脂組成物。
20